

ГЕОЛОГІЧНІ НАУКИ

УДК 514:543.429.22

БАДДЕЛЕИТ ИЗ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РОССЫПЕЙ УКРАИНЫ И ЕГО ЭПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ

© Л. С. Дерский

Данная статья посвящена, изучению парамагнитных центров в бадделеите методом ЭПР. Спектры ЭПР в изучаемом бадделеите Иршанской россыпи записывались при температуре жидкого азота и комнатной температуре. Полученный спектр не был описан в литературе. Этот центр имел трехосный g-тензор с параметрами $g_1=1,9970$, $g_2=1,9729$ и $g_3=1,9681$. При исследовании парамагнитного центра Ti^{3+} в бадделеите изучались температурные параметры и зависимость амплитуды поглощения этого центра от мощности СВЧ.

Ключевые слова: Бадделеит, минерал, ЭПР-спектр, титан, примеси урана, гафния, иттрия, парамагнитный центр, структура минерала.

Metal oxide mineral baddeleyite has been studied. The purpose of this study was investigation of isomorphic impurities in baddeleyite structure. Electron spin resonance method (ESR) was used in this work. ESR signal from Ti^{3+} ions was detected. Spectroscopic characteristics of this signal are $g_1=1,997$, $g_2=1,9729$ and $g_3=1,9681$. ESR spectrum of baddeleyite has the same characteristics for temperatures $T=77K$ and $T=300K$.

Keywords: Baddeleyite, mineral, EPR spectrum, titanium, uranium impurity, hafnium, yttrium, a paramagnetic center, the structure of the mineral.

1. Введение

Бадделеит (ZrO_2) является довольно редким минералом. Он встречается только в карбонатных, ультраосновных и щелочных породах в малых количествах. Кроме основных элементов, этот минерал содержит в небольших количествах примеси урана, тория, ванадия, иттрия, гафния, железа и др. При этом содержание гафния может достигать от 0,1 до 3%.

Структура бадделеита представляет собой искаженную структуру CaF_2 , в которой цирконий по отношению к кислороду находится в семерной координации. Симметрия кристаллов моноклинная – $C_{2h}2/m(L_2PC)$. Кристаллическая ячейка вмещает Zr_4O_8 [1]. Отношение осей $a:b:c=0,9893:1:1,0216$. Элементарная ячейка моноклинного бадделеита представлена на рис. 1.

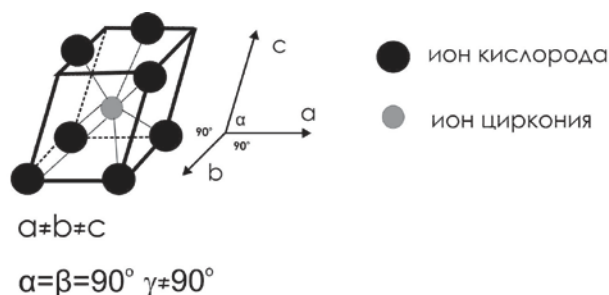


Рис. 1. Элементарная ячейка бадделеита

Элементарная ячейка данного минерала может быть описана, как искаженная кубическая ячейка, хотя ее структура значительно более сложна. Каждый атом циркония окружен 7 атомами кислорода, с длиной связи, варьирующей в пределах 2,04–2,26 Å, и различными углами O – Zr – O связей. Атомы кислорода расположены в двух параллельных (100) плоскостях, разделенных слоями атомов циркония.

Цвет минерала от светло-желтого до коричневого, а также красных оттенков с переходом до черного. Однако встречаются и бесцветные зерна. Блеск жирный и алмазный, излом полураковистый, неровный, минерал хрупок. В иммерсии, за исключением черных зерен, минерал прозрачен или полупрозрачен.

2. Постановка проблемы

Бадделеит методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучен мало, в отличие от его синтетических аналогов (ZrO_2). В основном работы посвящены изучению трехвалентных ионов примесей, вводимых при синтезе нанопорошков для стабилизации тетрагональной симметрии диоксида циркония при комнатной температуре [2, 3-7].

Эта работа посвящена изучению методом ЭПР природного бадделеита. При этом целью данной работы было выявление парамагнитных центров, определение их параметров и отличие от таковых в синтетических аналогах.

3. Литературный обзор

Работа посвящена изучению методом ЭПР природного бадделеита. Выявление парамагнитных центров, определение их параметров и отличие от таковых в синтетических аналогах. Литературных источников по данной тематике в разделе минералогия минералов, исследование методом ЭПР не выявлено. В основном работы направлены по изучению синтетических аналогов и представлены в работах [3–7]. Они посвящены изучению трехвалентных ионов примесей, вводимых при синтезе нанопорошков для стабилизации тетрагональной симметрии диоксида циркония при комнатной температуре.

4. Объект и методы исследования

Изучался бадделеит из Иршанской ильменитовой россыпи, относящейся к современным и древнечетвертичным аллювиальным отложениям. Россыпь расположена в пределах Коростенского плутона и сформирована за счет продуктов размыва кор выветривания ильменитовых габброидов плутона. Повышенное содержание в бадделеите титана и наличие включений апатита позволяют предположить, что эти габброиды служили важнейшим источником бадделеита [8].

Бадделеит присутствует в россыпи в виде коротко и удлиненно-призматических, реже таблитчатых кристаллов и их обломков размером меньше 0,5–0,6 мм. Магнитные свойства изучаемого минерала слабо выражены и лишь у 1–2 % зерен обусловлены микровключениями. На них иногда наблюдается вертикальная штриховка по удлинению, поверхности граней блестящие или матовые. Окраска кристаллов от смолисто-черной, смолисто-красноватой до бурой и светло – бурая с зеленоватым оттенком. Для исследования методом ЭПР были отобраны кристаллы бадделеита таблитчатой формы, один из кристаллов представлен на рис. 2.

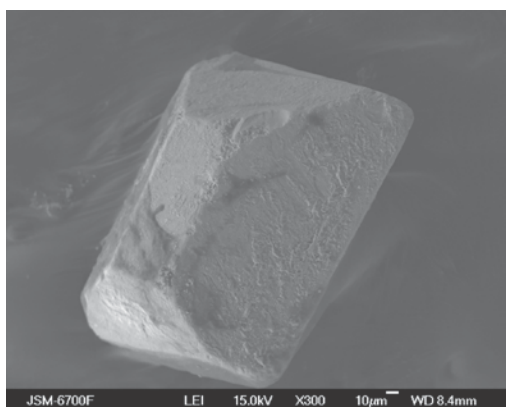


Рис. 2. Кристалл бадделеита

В работе [9] приведена детальная кристалломорфологическая характеристика бадделеита из Иршанской россыпи и химический анализ бадделеитосодержащих пород, его монофракции без разделения на цветовые разновидности.

Изучение бадделеита проводилось на серийном ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона, на частоте 9,3 ГГц. Запись спектров проводилась при комнатной температуре ($T=300\text{K}$) и при температуре жидкого азота ($T=77\text{K}$). Навеска изучаемого образца составила $5\pm 1\text{мг}$. Вес исследуемого образца определялся на весах WAGA TORSYJNA-W7. Чтобы при столь малой навеске происходило усреднение спектра ЭПР, по всем возможным ориентациям выбиралась монофракция крупностью $<0,056\text{ мм}$. В качестве внутреннего эталона для сравнения интенсивности линий ЭПР в относительных единицах (отн. ед.) и определения g-факторов использовался кристалл MgO:Mn^{2+} . Для отжига образцов при изучении температурной зависимости интенсивности спектра ЭПР использовалась печька типа СНОУ-1. Погрешность установления температуры составила $\pm 10^\circ\text{C}$. Время прогрева в каждой точке температуры составляло 20 минут. Для изучения химического состава бадделеита применялся микроанализатор рентгеновский - (ELECTRON PROBE X-RAY MICROANALYZER TYPE JXA-5). Фотография была сделана на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JED-2300(JEOL).

Для изучения бадделеита из Иршанской россыпи ильменитов отобрано две разновидности бадделеита. Первая разновидность имела смолисто-черную, а вторая – светло-бурю окраску. При комнатной температуре в обеих разновидностях наблюдается спектр ЭПР орторомбической симметрии с $g_1=1,9970\pm 0,0005$, $g_2=1,9729\pm 0,0005$ и $g_3=1,9681\pm 0,0005$. На рис. 3, а представлен электронный парамагнитный центр Ti^{3+} в бадделеите из ильменитовой россыпи (рис. 3).

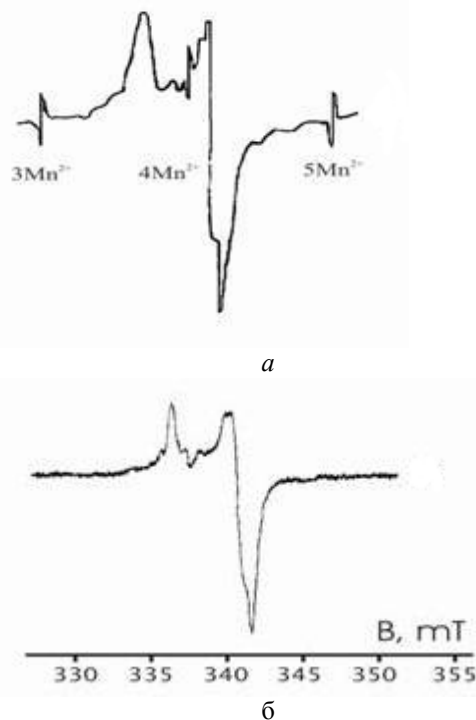
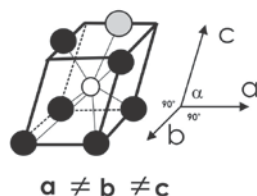


Рис. 3. Спектры ЭПР: а – спектр ЭПР Ti^{3+} записанный при комнатной температуре; б – спектр ЭПР Ti^{3+} записанный при жидкого азота

Однако интенсивность сигналов ЭПР в каждой разновидности различна. В светло-бурой разновидности сигнал в 4-5 раз слабее, чем смолянисто-черной. Этот сигнал соответствует трехвалентному титану в позиции циркония [10,11]. Интерпретировать этот парамагнитный центр можно, как ион титана, изоморфно замещающий в структуре ион циркония в кислородном полиэдре с координационным числом 7 (рис. 4).



$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$$

● ион кислорода O^{2-}

○ ион титана Ti^{3+}

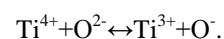
○ вакансия кислорода O^-

Рис. 4. Модель Ti^{3+} – центра в бадделеите

Вообще ионы с конфигурацией d1 в кристаллических полях октаэдрической или тетраэдрической симметрии имеют низколежащие возбужденные состояния, что приводит к короткому времени спин-решеточной релаксации и большой ширине линий поглощения. Поэтому ЭПР ионов с конфигурацией d1 в октаэдрическом поле наблюдается при низких температурах. Однако если кристаллическое поле значительно отклоняется от октаэдрической симметрии, время спин-решеточной релаксации удлиняется, и ЭПР можно наблюдать при более высоких температурах. Например, Ti^{3+} в TiO_2 ($g_1=1,978$, $g_2=1,975$, $g_3=1,953$) [12]. Известно, что обычной координацией четырехвалентного, а также трехвалентного титана является октаэдр.

Титан не относится к типично рассеянным элементам. На его долю приходится приблизительно 0,2% от общего числа атомов земной коры, и он является одним из распространенных в природе. Главным образом он встречается в виде минералов, таких как рутил TiO_2 , ильменит $FeTiO_2$ и перовскит $CaTiO_3$. Так, для титана установлены оксиды - TiO_2 , Ti_2O_3 и TiO , которые склонны к образованию оксидов переменного состава ($TiO_{0,88}$ до $TiO_{1,20}$). Этот элемент часто фиксируется в минералах радиоспектроскопическими методами, в частности ЭПР. Трехвалентный титан имеет один неспаренный 3d электрон и поэтому является парамагнитным и хорошо фиксируется радиоспектроскопическими методами во многих минералах, как при комнатной температуре, так и температуре жидкого азота. Ион Ti^{3+} является одним из очень немногих восстановителей и довольно быстро восстанавливается в кислой среде. Сам титан легко образует малоустойчивые соединения, в которых он Ti^{3+} . Химическая активность титана зависит от температуры. При повышенных температурах титан с

другими веществами взаимодействует энергичнее. Сам Ti^{3+} является мягким восстановителем и окисляется кислородом до $Ti(OH)_4$. Трех валентный титан склонен к гидролизу $Ti^{3+} - OH \rightarrow Ti_2O_3 \cdot nH_2O$. Благодаря таким химическим свойствам титан может входить в структуру бадделеита в форме Ti^{3+} . Можно также предположить, что наряду с существованием в кристаллической структуре Ti^{4+} может присутствовать Ti^{3+} . Это объясняет интенсивный сине-фиолетовый цвет кристалла и указывает на гомолитический разрыв связи $Ti - O$. Гомолитический разрыв предполагает, что каждый атом получает по одному электрону из общей пары. При этом образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. В нашем случае взаимодействие титана и кислорода, возможно, записать так:



Трехвалентный титан входит в позицию четырехвалентного циркония и захватывает один отрицательный электрон из семи O^{2-} . Вхождение Ti^{3+} в позицию Zr^{4+} можно рассматривать как дефицит кислорода с захватом электрона на атомную орбиталь Ti^{4+} .

В данной работе была снята температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР Ti^{3+} в интервале температур от 50 до $1000^\circ C$ (рис. 5).

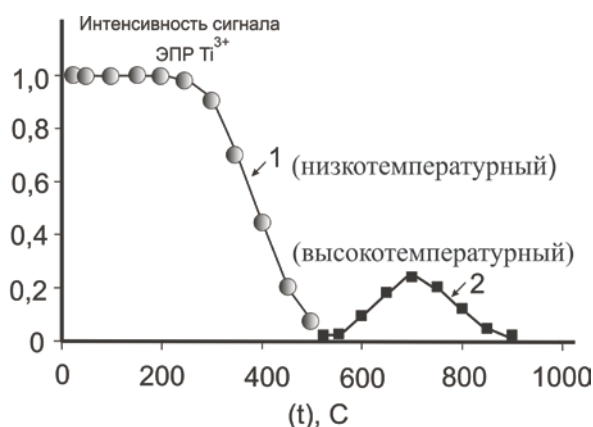


Рис. 5. Температурная характеристика Ti^{3+} -центра в бадделеите: 1 – низкотемпературный Ti^{3+} -центр; 2 – высокотемпературный Ti^{3+} -центр

Центр Ti^{3+} (1) устойчив до $450^\circ C$. При температуре выше $500^\circ C$ сигнал не наблюдается. От структурного положения ЭПР-центра, характера замещаемого катиона и ближайшего окружения зависит энергия стабилизации Ti^{3+} центра. Можно предположить, что при температурах выше $500^\circ C$ происходит диффузия ионов кислорода с залечиванием вакансий. В результате чего ион Ti^{3+} переходит в Ti^{4+} . Известно, что ион Ti^{3+} имеет характерный фиолетовый цвет, а при нагреве его в атмосфере кислорода он обесцвечивается и переходит в четырехвалентное состояние [13].

В интервале температур от 450 до $500^\circ C$ происходит обесцвечивание минерала. Возможно, центрами окраски являлись вакансии кислорода. С

электронным центром Ti^{3+} связана окраска ряда минералов (розовые и синие топазы, синий флогопит и т. д.). Но то, что в более темной разновидности сигнал ЭПР значительно интенсивнее, говорит в пользу того, что Ti^{3+} с вакансиями, возможно, являются центрами окраски. После отжига в воздушной среде до температуры $500^\circ C$ бадделеит был облучен. Облучение рентгеновскими лучами не приводит к восстановлению сигнала ЭПР.

Кроме температурной зависимости интенсивности сигнала данной работе изучали зависимость сигнала ЭПР от мощности СВЧ в резонаторе. Электронный парамагнитный центр Ti^{3+} в бадделеите не насыщался. Все три компоненты сигнала ЭПР от мощности СВЧ имели одинаковую характеристику.

Изучение температурной зависимости (рис. 5) бадделеита 1-ой разновидности при более высоких температурах от 600 до $1000^\circ C$ дало следующие результаты. В интервале приведенных температур на спектрах ЭПР наблюдались другие линии от парамагнитных центров. Их характеристики относительно магнитного поля приведены в данной статье: $g_1=1,9761\pm0,0005$, $g_2=1,9814\pm0,0005$, $g_3=1,9852\pm0,0005$, $g_4=1,9919\pm0,0005$, $g_5=2,0000\pm0,0005$. На рисунке (рис. 6) представлены спектры ЭПР центра Ti^{3+} при различных температурах отжига.

На (рис. 6, б) представлен характерный вид спектра ЭПР в бадделеите отожженном при температуре $500^\circ C$. Из-за множества линий ЭПР, достаточно четко установить, какие сигналы присутствовали в бадделеите при температурах от $600^\circ C$ и выше, невозможно. Но среди этих линий хорошо виден спектр ЭПР с такими характеристиками $g_1=1,9761\pm0,0005$, $g_2=1,9852\pm0,0005$ и $g_3=2,0000\pm0,0005$, вероятнее всего, это ЭПР центр от Ti^{3+} от высокотемпературного прогрева. Этот парамагнитный центр наблюдается в интервале температур от 600 до $850^\circ C$, имеет максимум при температуре $700^\circ C$. При повышении температуры с сигналом ЭПР происходит трансформация спектра. На графике (рис. 5), видно температурные характеристики нового ЭПР центра и его выделим его как $Ti^{3+}(2)$. Новообразованный центр не фиксируется ЭПР при $t=850^\circ C$ и выше. Возможно, термический отжиг при больших температурах переводит Ti^{3+} в Ti^{4+} состояние. Четырех валентный титан является непарамагнитным и электронным парамагнитным резонансом не регистрируется.

В изучаемом минерале фиксируется высокотемпературный парамагнитный центр от $Ti^{3+}(2)$. Его ЭПР характеристики немного отличаются от центра, который был зафиксирован при комнатной температуры. Из чего можно сделать вывод, что высокотемпературный ПЦ $Ti^{3+}(2)$ образовался за счет перестройки структуры. Из проведенных исследований, центр $Ti^{3+}(2)$ вероятно, возникает по схеме $Ti^{4+}+e^-=Ti^{3+}$. На его появление влияет высокотемпературный отжиг. В работе [14] описан аналогичный центр титана, в бадделеите зафиксированный рентгенолюминесцентным мето-

дом. В работе методом люминесценции в бадделеите были выделены титановые комплексы, которые присутствовали в минерале. Авторы данной статьи отмечают присутствие титановых центров в бадделеите примесными комплексами образованными $[TiO_6]$. Известна способность титана координировать кислород в комплексы $[TiO_6]$. Как уже говорилось ранее координационное число Zr^{4+} в изучаемом минерале 7 и вследствие этого один из кислородов слабо связан с Ti^{4+} . При этом Ti^{4+} находится в искаженном кислородном октаэдре.



Рис. 6. Вид спектров Ti^{3+} -центра в бадделеите при разных температурах отжига: а – спектр ЭПР при комнатной температуре; б – спектр ЭПР при температуре $500^\circ C$; в – спектр ЭПР при температуре $700^\circ C$

Бадделеит 1-й разновидности методом ЭПР изучался при температуре жидкого азота. Полученный спектр ЭПР при температуре жидкого

азота полностью совпадает со спектром ЭПР полученным при комнатной температуры смотри рисунок 3-б.. Сопоставляя данные g-тензоров Ti^{3+} -центра при разных температурах записи спектра, можно сделать вывод, что локальная симметрия центра не изменилась.

Рентгеновским микроанализатором исследовались две разновидности бадделеита на предмет однородности состава, а также вхождения титана в структуру изучаемого минерала.

В результате этого исследования в бадделеите не было выявлено такие элементы: Fe, Cr, V, U, Th, Sc, Y, P и Al, которые могли входить как примеси. Результаты химического состава бадделеита по данным микроанализатора представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1, видно, что 1-я и 2-я разновидности бадделеита однородны. Присутствие гафния в изучаемом минерале закономерно, так как гафний и цирконий замещают друг друга. После гафния титан занимает второе место в структуре бадделеита. Это, в свою очередь, свидетельствует в пользу правильности идентификации парамагнитного центра. Валовое количество титана в двух разновидностях бадделеита одинаковое и определено от 0,204 до 0,287 мас %. Концентрация ЭПР Ti^{3+} центра в бадделеите 2-ой разновидности в 4-5 раз меньше, чем в 1-ой разновидности. Это другое косвенное подтверждение того, что Ti^{3+} центр связан с окраской минерала.

Таблица 1

Данные микроанализатора рентгеновского JXA-5 по бадделеиту:

1-ая разновидность бадделеита (смолисто-черный цвет) – 2 точки анализа; 2-ая разновидность бадделеита (светло-бурый цвет) – 2 точки анализа

Химический элемент,	Разновидность бадделеита			
	1 смолянисто – черная		2 светло – бурая	
1	2	3	4	5
Zr	72.233	72.344	72.200	72.064
Hf	1.449	1.323	1.497	1.590
Ti	0.250	0.231	0.204	0.287
O	25.778	25.785	25.881	25.768
Сумма, Σ	99.723	99.698	99.790	99.735

Также для исследования бадделеита использовался микрозондовый анализ. Исследования этим методом дали следующие результаты. Количество Zr составило – 72,06 до 72,34 %, а O – 25,76 до 25,88 %. Эти результаты близки с теоретическими данными по основным элементам бадделеита (Zr=73,9 и O=26,1), По нашим данным на примеси в бадделеите приходится ~ от 1,5 до 2 %. В табл. 2 приведены результаты микрозондового анализа.

Таблица 2

Данные микрозонда (ELECTRON PROBE X-RAY MICROANALYZER)

№ п/п	Разновидность ZrO_2	Химический элемент, мас, %						
		Zr	O	Hf	Ti	Al	P	Fe
1.	1 смолянисто – черная	72,23	25,77	1,44	0,25	следы	следы	0,00
		72,34	25,78	1,32	0,23	следы	следы	0,00
2.	2 светло – бурая	72,20	25,88	1,19	0,50	0,00	0,00	следы
		72,06	25,76	1,59	0,28	0,00	0,00	следы

Как видно из результатов данных микрозонда в образцах 1-й и 2-й разновидности есть различие. В образцах смолянисто – черного цвета присутствуют примеси алюминия и фосфора. А в образцах светло – бурого цвета отсутствует алюминий и фосфор, но есть примеси железа. Данные микрозондового анализа и РЭМ с ЭРС позволяют сделать вывод, что образцы бадделеита светло – бурого цвета образовались на втором этапе и из остаточных растворов минералообразования. Образцы смолянисто – черного цвета однородны и без включений других минералов. Примеси, которые входят в бадделеит, характеризуют геохимические условия его образования.

5. Апробация результатов исследований

Основные результаты работы докладывались на Международном минералогическом семинаре. «Структура и разнообразие минерального мира», Сыктывкар (2008) и на Международной конференции. «Месторождения природного и техногенного минерального сырья», Воронеж (2008).

6. Выводы

В данной работе исследовался электронный парамагнитный центр Ti^{3+} в бадделеите и его ЭПР характеристики:

1. Установлено методом электронного парамагнитного резонанса, что Ti^{3+} замещает в бадделеите Zr^{4+} .

2. Электронный центр Ti^{3+} в бадделеите фиксируется методом ЭПР, как при комнатной, так и температуре жидкого азота.

3. С центром Ti^{3+} и вакансией кислорода, возможно, связана окраска минерала.

4. Рентгеновское излучение не генерируют в бадделеите сигнала ЭПР от Ti^{3+} после отжига при температуре выше 500°C. Дальнейший прогрев образца до 900°C и последующим облучением не восстанавливает Ti^{3+} .

5. Температура отжига образца (от 500 до 850°C) приводит к образованию Ti^{3+} (2) высокотемпературного центра с другими ЭПР характеристиками.

Литература

1. Лазаренко, Е. К. Курс минералогии [Текст] / Е. К. Лазаренко. – К.: Государственное из-во технической литературы Украины, 1951. – 688 с.
2. Вотяков, С. Л. Проблемы прикладной спектроскопии минералов [Текст] / С. Л. Вотяков, А. А. Краснобаев, В. Я. Крохалев. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. – 236 с.
3. Carlos, R. Vera. Coking of SO_4^{2-} - ZrO_2 Catalysts during Isomerization of n-Butane and Its Relation to the Reaction Mechanism [Text] / R. Vera Carlos, L. Pieck Carlos, Kiyoyuki Shimizu, A. Querini Carlos, and J. M. Parera // Journal of Catalysis. – 1999. – Vol. 187, – P. 39–49.
4. Huiwen, Liu ESR Characterization of ZrO_2 Nanopowder [Text] / Liu Huiwen, Liangbo Feng, Xushou Zhang, and Qunji Xue // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99. – P. 332–334.
5. Occhiuzzi, Manlio Intrinsic and Extrinsic Paramagnetic Centers in Zirconia [Text] / Manlio Occhiuzzi, Dante Cordischi, and Roberto Dragone // J.Phys. Chem. – 2002. – Vol.(B) 106, – P. 12464–12469.
6. Qin, Zhao The study of surface properties of ZrO_2 . [Text] / Qin Zhao, Xiping Wang, Tianxi Cai // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 225. – P. 7–13.
7. Iacconi, P. Traps and emission centers in thermo luminescent ZrO_2 [Text] / P. Iacconi, D. Lapraz, R. Caruba // Phys. Stat. Sol. – 1978. – Vol. 50 (a), – P. 275–283.
8. Цымбал, С. Н. Минералогия титаноциркониевых россыпей Украины [Текст] / С. Н. Цымбал, Ю. А. Полканов. – К: Наукова думка, 1975. – 248 с.
9. Квасница, В. Н. Морфология кристаллов бадделеита из карбонатитов и россыпей Украины [Текст] / В. Н. Квасница, В. М. Крочук, С. Н. Цымбал и др. // Мин. журнал. – 1979. – Т.1, № 1, – С. 69–77.
10. Дерский, Л. С. Электронный парамагнитный резонанс Ti^{3+} в бадделеите [Текст] / Л. С. Дерский // Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 2008. – С. 274–275.
11. Дерский, Л. С. Бадделеит – данные ЭПР, электронной микроскопии и зондового анализа [Текст] / Л. С. Дерский, А. Б. Брик, И. Н. Бондаренко, и др. // Материалы Международной конференции. Воронеж, Россия, 2008. – С. 77–78.
12. Каррингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии [Текст] / А. Каррингтон, Э. Мак-Лечлан. – М: Мир, 1970. – 447 с.
13. Константинова, Е. А. Исследование спиновых центров в нанокристаллическом диоксиде титана с высокой степенью фотокаталитической активности [Текст] / Е. А. Константинова, В. Я. Гайворонский, В. Ю. Тимошенко и др. // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, Вып. 8, – С. 1093–1096.

14. Гафт, М. А. Люминесценция титановых комплексов в бадделеите [Текст] / М. А. Гафт, Б. С. Горобец, Н. С. Барсукова // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. – 1980. – Ч. 109, Вып. 4. – С. 493–497.

References

1. Lazarenko, E. K.(1951) Course mineralogy. Kiev, State of technical literature of Ukraine, 688.
2. Votyakov, S. L., Krasnobaev, A. A., Krokhaliev, V. Y. (1993). Problems of Applied Spectroscopy minerals. Ekaterinburg, USSR: RUIF Science, 236.
3. Carlos, R. Vera, Carlos, L. Pieck, Kiyoyuki Shimizu, Carlos, A. Querini, Parera (1999). Catalysts during Isomerization of n-Butane and Its Relation to the Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, 187, 39–49.
4. Huiwen, Liu, Feng, Lianbo, Zhang, Xushou, Xue, Qunji (1995). ESR Characterization of ZrO_2 Nanopowder. J.Phys. Chem., 99, 332–334.
5. Occhiuzzi, Manlio, Cordischi Dante, Dragone Roberto (2002). Intrinsic and Extrinsic Paramagnetic Centers in Zirconia. J.Phys. Chem., 106 (B), 12464–12469.
6. Qin, Zhao, Xiping, Wang, Tianxi, Cai (2004). The study of surface properties of ZrO_2 . Applied Surface Science., 225, 7–13.
7. Iacconi, P., Lapraz, D., Caruba, R. (1978). Traps and emission centers in thermo luminescent ZrO_2 . Phys. Stat. Sol., 50 (a), 275–283.
8. Tsymbal, S. N, Polkanoff, Yu. A. (1975). Mineralogy of titanium-zirconium placers of Ukraine. Kiev, USSR: Naukova Dumka, 248.
9. Kvasnitsa, V. N., Krochuk, V. M., Zumbal, S. N. et al (1979). Crystal morphology baddeleyite from carbonatites and placers of Ukraine. Min. Journal 1 (1), 69–77.
10. Dersky, L. S. (2008). Electronic paramagnetic resonance Ti^{3+} in baddeleyite. Proceedings of the International Mineralogical seminar. Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 274–275.
11. Dersky, L. S., Brik, A. B., Bondarenko, I. N., et al (2008). Baddeleyite EPR data, electron microscopy and microprobe analysis. Proceedings of the International Conference. Voronezh, Russia, 77–78.
12. Carrington, A., Mc Lechlan, E. (1970). Magnetic resonance and its applications in chemistry. Moscow, USSR: World, 447.
13. Konstantinova, E. A., Gayvoronskiy, V. Y., Timoshenko, V. U. et al (2010). Study spin centers in the nanocrystalline titanium dioxide with a high degree of photocatalytic activity. Semiconductor Physics and Technology, 44 (8), 1093–1096.
14. Gaft, M. A., Gorobets, B. S. Barsukov, N. S. (1980). Luminescence of titanium complexes in the baddeleyite. Union notes. Mineralogical Society, 109 (4), 493–497.

Рекомендовано до публікації докт. геол. наук Сьомка В. О.

Дата надходження рукопису 31. 07. 2014 р.

Дерский Леонид Сергеевич, младший научный сотрудник отдела физики минеральных структур и Биоминералогии, Национальная академия наук Украины, Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Семененко Н.П., пр. Палладина, №34, г. Киев, Украина, 03680

E-mail: cuba@igmof.gov.ua